

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000281612  
PUBLICATION DATE : 10-10-00

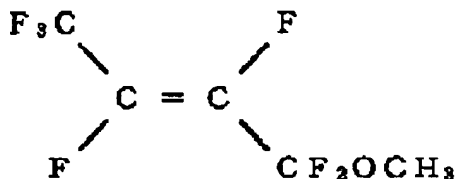
APPLICATION DATE : 25-03-99  
APPLICATION NUMBER : 11082462

APPLICANT : RESEARCH INSTITUTE OF  
INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE  
EARTH;

INVENTOR : SEKIYA AKIRA;

INT.CL. : C07C 43/17 C07C 41/06

TITLE : NEW FLUOROOLEFIN ETHER AND ITS  
PRODUCTION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound useful as a synthetic intermediate, a monomer for producing a fluorine-containing polymer, or the like, especially an alternative fluorocarbon, a surfactant or the like, and capable of being readily produced by using an easily available raw material.

SOLUTION: This new compound is the one of the formula. The compound (e.g. a mixture of cis and trans isomers) can be obtained by reacting (A) CH<sub>3</sub>OF with (B) hexafluoro-1,3-butadiene in a solvent such as acetonitrile, propionitrile, acetone, dichloromethane, chloroform and benzene or without the solvent, at a temperature of (-80)-100°C, especially (-50)-50°C for about 15 hr reaction time while regulating the amounts of the used component A so as to be 0.1-10 mol, especially 0.5-2 mol per mol component B.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281612

(P2000-281612A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

フォーマット (参考)

C 0 7 C 43/17

C 0 7 C 43/17

4 H 0 0 6

41/06

41/06

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平11-82462

(22) 出願日

平成11年3月25日 (1999. 3. 25)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(71) 出願人 591178012

財団法人地球環境産業技術研究機構

京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地

(74) 上記1名の代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

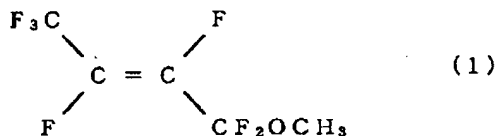
(54) 【発明の名称】 新規なフルオロオレフィンエーテル及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規なフルオロオレフィンエーテル及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記式 (1)

【化1】



で表される新規な1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテン (cis、transミクスチャー)。上記式

(1) で表される化合物は、 $\text{CH}_3\text{OF}$  とヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンを反応することによって製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

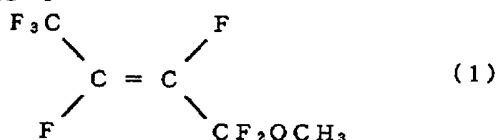
【化1】



で表される新規な1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテン。

【請求項2】  $\text{CH}_3\text{OF}$ とヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンとを反応させることを特徴とする下記式(1)

【化2】



で表される1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なフルオロオレフィンエーテル及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、代替フロン、界面活性剤、農薬、医薬品などとして、あるいは代替フロン、界面活性剤、農薬、医薬品などのフッ素含有製品の合成中間体などとして有用な1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテン(cis, transミクスチャー)を、容易に入手しうる原料を用いて、高収率で経済的に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、含フッ素オレフィンエーテル化合物は、種々のフッ素含有製品の合成中間体や原料として脚光を浴びており、例えば界面活性剤、農薬、医薬品などの合成中間体として広く用いられている。ところで、既知の含フッ素オレフィンエーテル類としては、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 〔「ブリテイン・ケミカル・ソサイアティ・オブ・ジャパン(Bull.Chem.Soc.Japan)」35巻No. 4第532ページ(1962年)〕、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 〔Zr.Org.Khim.(1982), 18(9), 1846〕などが知られている。

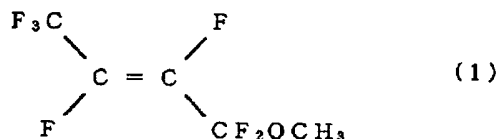
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、合成中間体や含フッ素重合体製造用単量体などとして有用な1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテンを、容易に入手しうる原料を用いて、簡単に製造する方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、 $\text{MeOF}$ とヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンを反応させることにより、1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテンが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記式(1)

【化3】



で表される1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテン(cis, transミクスチャー)を提供するものである。また、本発明は、 $\text{CH}_3\text{OF}$ とヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンを反応させることを特徴とする前記化合物の製造方法を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明による $\text{CH}_3\text{OF}$ とヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンを反応は、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼン等の溶媒中、または無溶媒で行われる。反応温度は $-80 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲である。 $\text{CH}_3\text{OF}$ の使用割合は、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエン1モル当り、0.1~10モル、好ましくは0.5~2モルの割合である。

【0006】

【発明の効果】本発明方法によると、新規な1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテン(cis, transミクスチャー)を、容易に入手しうる原料から、極めて簡単なプロセスにより高収率で得ることがである。また、得られた1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテン(cis, transミクスチャー)は、代替フロン、界面活性剤、農薬、医薬品などとして、あるいは代替フロン、界面活性剤、農薬、医薬品などのフッ素含有製品の合成中間体などとして、工業的価値の極めて高いものである。

【0007】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0008】実施例1

反応はモネル製のラインを組んで行った。メタノール 2.5ml、プロピオニトリル 2.5mlをSUS製25mlの反応器に入れ、 $-78^\circ\text{C}$ に冷却した。ここに、 $\text{He}$  90ml/min、 $\text{F}_2$  10ml/minを60分間バブリングした( $\text{F}_2$  26.8mmol)。その後、 $\text{He}$ で追い出しして $\text{CH}_3\text{OF}$  2.6mmolを得た。こうして得た $\text{CH}_3\text{OF}$ とヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンをプロピオニトリル溶媒中で反応を行った合成法を以下に示す。 $\text{CH}_3\text{OF}$  2.6mmol

0.1とヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン3.0mmolを、プロピオニトリル0.42gの入った内容積1ccのNMRチューブに液体窒素冷却温度で入れた。その後、徐々に室温に戻し、15時間後に内容物をNMR、GCMSで測定した。その結果、原料のヘキサフルオロ-1,3-ブタジエンと、1-メトキシヘptaフルオロ-trans-2-ブテン(trans- $\text{CF}_3\text{C}=\text{CF}_2\text{OCH}_3$ )が2.12mmol( $\text{CH}_3\text{OF}$ 基準収率84%)、1-メトキシヘptaフルオロ-cis-2-ブテン(cis- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2\text{OCH}_3$ )が0.28mmol( $\text{CH}_3\text{OF}$ 基準収率11%)、その他 $\text{CH}_3\text{OF}$ の分解物とされるトリオキサン等が確認された。これを蒸留したところ、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2\text{OCH}_3$ (cis:trans=1:7.6)が1.0mmol( $\text{CH}_3\text{OF}$ 基準収率40%)得られた。

【0009】得られた精製物のGC-MS分析、 $^1\text{H}$ -NMR分析、 $^{19}\text{F}$ -NMR分析を行い次のような結果を得た。これにより、本反応の合成物が1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテン(cis,transミクスチャー)であることを確認した。

#### 【0010】分析結果

1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテン、

##### 1) GC-MS分析

MS( $m/z$ , [fragment], % intensity relative to the parent ion)

212, [ $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CFCF}_3$ ], 10.5 193, [ $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CFCF}_2$ ], 13.6

181, [ $\text{CF}_2\text{CFCF}_3$ ], 30.1 159, [ $\text{OCF}_2\text{CFCF}_2$ ], 46.4

143, [ $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CFCF}_2$ ], 17.3 131, [ $\text{CFCF}_3$ ], 77.6

109, [ $\text{OCF}_2\text{CFCF}_2$ ], 16.3 93, [ $\text{CFCF}_2$ ], 23.1

81, [ $\text{CFCF}_3$ ], 80.5 69, [ $\text{CF}_3$ ], 39.0

62, [ $\text{CH}_3\text{OCF}_2$ ], 47.4 47, [ $\text{OCF}_2$ ], 15.5

31, [ $\text{CH}_3\text{O}$ ], 33.0 29, [ $\text{CHO}$ ], 17.2

28, [ $\text{CO}$ ], 14.9 15, [ $\text{CH}_3$ ], 100.0

【0011】NMR分析には、日本電子(株)製EX-270を使用した。

1-メトキシヘptaフルオロ-2-ブテン

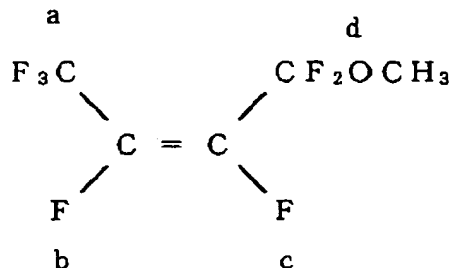
##### 2) $^1\text{H}$ -NMR分析

ケミカルシフト(ppm:TMS基準 カップリング定数はHz) 3.7 ppm s

##### 【0012】3) $^{19}\text{F}$ -NMR分析

ケミカルシフト(ppm: $\text{CFCF}_3$ 基準 カップリング定数はHz) 1-メトキシヘptaフルオロ-cis-2-ブテン

##### 【化4】



a -74.8 ppm m

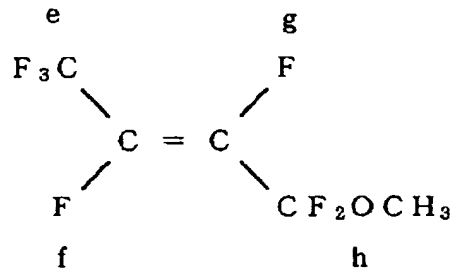
b -147.1 ppm m

c -139.5 ppm m

d -65.8 ppm m

【0013】1-メトキシヘptaフルオロ-trans-2-ブテン

##### 【化5】



e -76.5 ppm d 20.8 Hz d 9.8 Hz

f -162.8 ppm d 138.0 Hz

g -157.1 ppm d 138.0 Hz

h -68.9 ppm d 22.0 Hz d 9.8 Hz

フロントページの続き

(72)発明者 鈴田 哲也

東京都文京区本郷2-40-17本郷若井ビル  
6階 財団法人地球環境産業技術研究機構  
新規冷媒等プロジェクト室内

(72)発明者 黒河 勇治

東京都文京区本郷2-40-17本郷若井ビル  
6階 財団法人地球環境産業技術研究機構  
新規冷媒等プロジェクト室内

(72) 発明者 村田 潤治  
東京都文京区本郷2-40-17本郷若井ビル  
6階 財団法人地球環境産業技術研究機構  
新規冷媒等プロジェクト室内

(72) 発明者 阿部 隆  
愛知県名古屋市北区平手町1-1 工業技  
術院名古屋工業技術研究所内

(72) 発明者 関屋 章  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB46 AB84 AC43  
GN20 GP01 GP20